

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-023904

(43)Date of publication of application : 01.02.1988

(51)Int.Cl.

C08F 8/46

C08F255/02

C08L 21/00

(21)Application number : 61-166623

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.07.1986

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI

TOYODA AKINORI

KASHIWA NORIO

(54) LIQUID MODIFIED ETHYLENIC RANDOM COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liquid modified ethylenic random copolymer useful as a modifier or modification aid for various resins or rubber-like polymers, a lubricant additive or the like, by bonding an unsaturated carboxylic acid derivative component to an ethylenic random copolymer.

CONSTITUTION: This liquid modified ethylenic random copolymer is formed by bonding an unsaturated carboxylic acid derivative component (b) comprising a 3W10C unsaturated carboxylic acid or its anhydride or ester to an ethylenic random copolymer (a) composed of ethylene and a 3W20C α -olefin. This copolymer satisfies the following requirements: (i) the ethylene component content of copolymer (a) is 10W85mol% and its α -olefin component content is 15W90mol%, (ii) none and $\alpha\beta$ and $\beta\gamma$ signals ascribable to the methylene chain between two adjoining tertiary carbon atoms in the copolymer main chain is observed in a ^{13}C -NMR spectrum of copolymer (a), and (iii) the content of component (b) is 0.2W50pts.wt. per 100pts.wt. copolymer (a).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-78098

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)8月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/46	M H W			
255/02	M Q C			
255/08	M Q G			
C 0 8 L 21/00	L B F			

発明の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-166623	(71) 出願人	999999999 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22) 出願日	昭和61年(1986)7月17日	(72) 発明者	筒井 俊之 広島県大竹市御園1丁目3番6号
publication no.		(72) 発明者	豊田 昭徳 山口県岩国市南岩国町2丁目103番21号
(65) 公開番号	特開昭63-23904	(72) 発明者	柏 典夫 山口県岩国市室の木町1丁目2番9号
(43) 公開日	昭和63年(1988)2月1日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)
		審査官	佐藤 健史
		(56) 参考文献	特開 昭61-126120 (J P, A) 特開 昭57-123205 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 液状変性エチレン系ランダム共重合体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成されるエチレン系ランダム共重合体に、炭素原子数が3ないし10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分が結合した液状変性エチレン系ランダム共重合体であつて、

(i) 該エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該エチレン系ランダム共重合体の¹³C-NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該不飽和カルボン酸誘導体成分の含有割合が該

2

エチレン系ランダム共重合体の100重量部に対して0.2ないし50重量部の範囲にあること、および

(iv) 該液状変性エチレン系ランダム共重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01ないし0.4dl/gの範囲にあること、
によつて特徴づけられる液状変性エチレン系ランダム共重合体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

10 本発明は、新規な液状変性エチレン系ランダム共重合体に関する。さらに詳細には色相に優れ、かつ種々の樹脂またはゴム状重合体の改質剤、改質助剤、潤滑油添加剤、樹脂またはゴム状重合体の水性分散液の分散助剤などの用途に優れた性能を発揮することのできる液状変性エチレン系ランダム共重合体に関する。

〔従来の技術〕

従来、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの高分子量のオレフィン系重合体に不飽和カルボン酸またはその酸無水物などをグラフト共重合した変性オレフィン系重合体が樹脂の改質剤、接着性付与剤、その他の用途に利用されている。しかし、これらの変性オレフィン系重合体は高分子量体であつて固体状であるために、利用分野によつては十分な性能が得られない場合もある。また、低分子量のポリブデン、ポリイソブチレンなどのオレフィン系重合体に不飽和カルボン酸、その酸無水物、エステルなどの不飽和カルボン酸誘導体成分をグラフト共重合した変性低分子量オレフィン系重合体が特公昭52-23668号公報、特公昭52-23669号公報、特公昭52-48639号公報などに提案されているが、該変性低分子量オレフィン系重合体をゴム状重合体、とくに珪素含有ゴム状重合体の改質剤、改質助剤、潤滑油添加剤、樹脂またはゴム状重合体の水性分散液の分散助剤などの分野の用途に利用しても優れた性能を示さない。とくにゴム状重合体の配合技術の分野においては、エチレン・ α -オレフィン系またはエチレン・ α -オレフィン系弾性共重合体を天然ゴム、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、クロロブレンなどのゴム状重合体に配合することにより、耐候性、耐老化性に優れかつ粘着性に優れたゴム状重合体組成物を提供することが試みられているが、その際単に両者を配合しただけでは得られる組成物の力学物性が低下するという欠点があり、通常はこの欠点を改善するための改質助剤が配合されている。この改質助剤として、従来から公知の前記変性低分子量のオレフィン系重合体を配合してもその効果は著しく小さい。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、種々の樹脂またはゴム状重合体の改質剤、とくにゴム状重合体組成物に改質助剤として優れた変性低分子量エチレン系重合体を探索した結果、特定の性状の液状変性エチレン系ランダム共重合体が新規な高分子物質でありかつ前記のゴム状重合体組成物やポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂に改質助剤として配合することにより、優れた力学物性のゴム状重合体組成物あるいは改質樹脂が得られることを見出し、本発明に到達したものである。また、本発明の液状変性エチレン系ランダム共重合体は、その他に、潤滑油添加剤、樹脂またはゴム状重合体の水性分散液の分散助剤などの用途においても優れた性能を発揮する。

〔問題を解決するための手段〕および〔作用〕

本発明は、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成されるエチレン系ランダム共重合体に、炭素原子数が3ないし10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分が結合した液状変性エチレン系ランダム共重合体であつて、

(i) 該エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が

10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトル中には共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該不飽和カルボン酸誘導体成分の含有割合が該エチレン系ランダム共重合体の100重量部に対して0.2ないし50重量部の範囲にあること、および

(iv) 該液状変性エチレン系ランダム共重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01ないし0.4dl/gの範囲にあること、

によつて特徴づけられる液状変性エチレン系ランダム共重合体である。

本発明の液状変性エチレン系ランダム共重合体は、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成されるエチレン系ランダム共重合体に、炭素原子数が3ないし10の不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分が結合した液状変性エチレン系ランダム共重合体である。

該液状変性エチレン系ランダム共重合体の不飽和カルボン酸誘導体成分の含有割合は該エチレン系ランダム共重合体100重量部に対して0.2ないし50重量部、好ましくは0.5ないし40重量部の範囲である。不飽和カルボン酸誘導体成分の含有割合が0.2重量部より少なくなると、ゴム状重合体組成物の改質助剤として配合した場合には組成物の力学的物性の改善効果が劣るようになり、また50重量部より多くなると色相が悪くなり、かつ固化し流動性がなくなり、またゴム状重合体の分散性が悪くなる。

該液状変性エチレン系ランダム共重合体の成分である炭素原子数が3ないし10の不飽和カルボン酸誘導体成分単位として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などの不飽和カルボン酸の無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジメチルなどの不飽和カルボン酸のエステル等を例示することができる。

該液状変性エチレン系ランダム共重合体の135℃のデリカン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.01ないし0.4dl/g、好ましくは0.02ないし0.3dl/gの範囲である。該液状変性エチレン系ランダム共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が0.01dl/gより小さくなつても0.4dl/gより大きくなつて

も、ゴム状重合体組成物の改質剤として配合した場合には組成物の力学的物性の改善効果が劣るようになる。また、該液状変性エチレン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によつて測定した分子量分布 (w/n) は 4 以下、好ましくは 3 以下の範囲である。分子量分布があまり小さくなると、前記ゴム状重合体組成物の改質助剤として配合した場合に、組成物の力学的物性の改善効果が小さくなる。

該液状変性エチレン系ランダム共重合体を構成するエチレン系ランダム共重合体はエチレンと炭素原子数が 3 ないし 20 の α -オレフィンから形成される液状エチレン系ランダム共重合体であり、そのエチレン成分 (a) は 10 ないし 85 モル%、好ましくは 20 ないし 80 モル%、とくに好ましくは 30 ないし 70 モル%の範囲であり、その α -オレフィン成分 (b) は 15 ないし 90 モル%、好ましくは 20 ないし 80 モル%、とくに好ましくは 30 ないし 70 モル%の範囲である。また、エチレン成分 (a) および該 α -オレフィン成分の他に必要に応じて非共役ポリエン成分

(c) が共重合された液状エチレン系ランダム共重合体である場合もあり、その場合の非共役ポリエン成分

(c) の含有率は通常 0 ないし 30 モル%、好ましくは 0 ないし 20 モル%、とくに好ましくは 0 ないし 15 モル%の範囲である。ここで、該エチレン系ランダム共重合体がエチレン成分 (a) および α -オレフィン成分 (b) からなる共重合体である場合には、(a) 成分と (b) 成分の合計は 100 モル%であり、エチレン成分 (a)、 α -オレフィン成分 (b) および非共役ポリエン成分 (c) からなる共重合体である場合には、(a) 成分、(b) 成分および (c) 成分の合計は 100 モル%である。

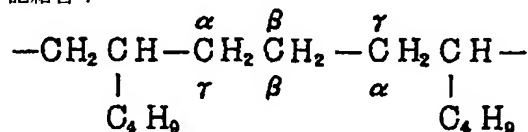
該液状エチレン系ランダム共重合体の 135℃ のデリカン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は通常は 0.01 0.4 dl/g、好ましくは 0.03 ないし 0.3 dl/g の範囲にあり、数平均分子量は通常は 300 ないし 8000、好ましくは 500 ないし 5000 の範囲にあり、GPC 法によつて測定した分子量分布 (w/n) は通常は 3 以下、好ましくは 2.8 以下、とくに 2.5 以下の範囲にある。該液状エチレン系ランダム共重合体のエチレン系ランダム共重合体のエチレン成分の含有率が 10 モル% より小さくなり α -オレフィン成分の含有率が 90 モル% より大きくなつても、またエチレン成分の含有率が 85 モル% より大きくなり α -オレフィン成分の含有率が 15 モル% より小さくなつても、該液状変性エチレン系ランダム共重合体をゴム状重合体組成物の改質助剤と

して配合した場合には組成物の力学的物性の改善効果が劣るようになる。

該液状エチレン系ランダム共重合体の構成成分である炭素原子数が 3 ないし 20 の α -オレフィン成分として具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを例示することができる。また、非共役ポリエン成分として、具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、5,8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレンなどを例示することができる。

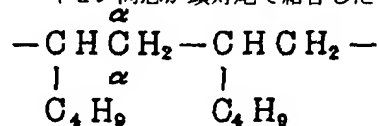
該液状エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMR スペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した 2 個の 3 級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく α β および β γ のシグナルが観測されない。

例えばエチエンと 1-ヘキセンとの共重合体において、下記結合：



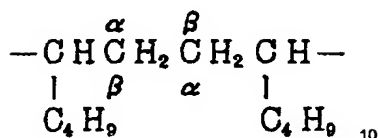
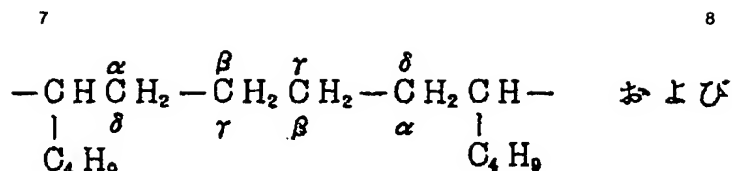
は、1-ヘキセンに由来する左側の 3 級炭素からみれば中央の 3 個のメチレン基は左側から α 、 β 、 γ の位置にあり、一方右側の 3 級炭素からみれば右側から α 、 β 、 γ の位置にある。それ故、上記結合単位中には、 α γ および β β のシグナルを与えるメチレン基はあるが、 α β および β γ のシグナルを与えるメチレン基はない。

同様に 1-ヘキセン同志が頭対尾で結合した下記結合：



には、 α 、 α のシグナルを与えるメチレン基のみが存在し、 α β および β γ のシグナルを与えるメチレン基はない。

他方、下記結合



はそれぞれ β γ のシグナルおよび α β のシグナルを与えるメチレン基を有する。

$$B \equiv \frac{P_{O\beta}}{2P_{O\alpha} \cdot P_{\beta}}$$

さらに、該液状エチレン系ランダム共重合体は、下記式 (1)

$$\dots \dots \dots (1)$$

〔式中、 P_{β} は共重合体のエチレン成分の含有モル分率を示し、 $P_{O\alpha}$ は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 $P_{O\beta}$ は全 dyad 連鎖の α -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す。 (ただし、該 (1) 式における各成分の含有モル分率は、末端成分を除き算出された値である) 〕

で表わされる B 値が、下記式 (II)

$$1.05 \leq B \leq 2 \quad \dots \dots \dots (II)$$

を満足する範囲にある。

上記 B 値は共重合体鎖中における各モノマー分布の分布状態を表わす指標であり、G.J.Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977))、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))、J.Polymer Science, Polymer Physics Ed., 1, 275 (1933))、K.Kimura (Polymer, 25, 441 (1984))、らの報告に基づいて、上記定義の P_{β} 、 $P_{O\alpha}$ および $P_{O\beta}$ を求めることによって、算出される。

上記 B 値が大きいく程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレン及び α -オレフィンの分布が一樣であり、組成部布の狭い共重合体であることを示している。

該液状エチレン系ランダム共重合体は、好ましくは下記の如き B 値を有している。

共重合体のエチレン含量が 50 モル % 以下の場合：

$$1.0 + 0.3 \times P_{\beta} \leq B \leq 1 / (1 - P_{\beta})、$$

より好ましくは一般式

$$1.0 + 0.4 \times P_{\beta} \leq B \leq 1 / (1 - P_{\beta})、$$

とくに好ましくは一般式

$$1.0 + 0.5 \times P_{\beta} \leq B \leq 1 / (1 - P_{\beta})、$$

共重合体のエチレン含量が 50 モル % 以上の場合：

$$1.3 - 0.3 \times P_{\beta} \leq B \leq 1 / P_{\beta}、$$

より好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times P_{\beta} \leq B \leq 1 / P_{\beta}、$$

とくに好ましくは一般式

$$1.5 - 0.5 \times P_{\beta} \leq B \leq 1 / P_{\beta}、$$

なお、組成分布 B 値は、10mm ϕ の試料管中で約 200mg の共重合体を 1ml のヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMR のスペクトルを、測定温度 120℃、測定周波数 25.05MHz、スペクトル幅 1500Hz、フィルター幅 1500Hz、パルス繰り返し時間 4.2sec、パルス幅 7 μsec 、積算回数 2000~5000 回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから P_{β} 、 $P_{O\alpha}$ 、 $P_{O\beta}$ を求めることにより算出した。

該液状エチレン系ランダム共重合体は、

(A) 共役 π 電子を有する基を配位子としたジルコニウム化合物、および

(B) アルミノオキサン

からなる触媒の存在下にて、エチレンと炭素原子数が 3 ないし 20 の α -オレフィンおよび必要に応じて非共役ポリエンを共重合せしめることにより調製することができる。

なお、本発明の液状エチレン系ランダム共重合体の数平均分子量 (\bar{n}) および分子量分布 (w/\bar{n}) は武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準じて次の如く行つた。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン (東洋ソーダ (製) 単分散ポリスチレン) を使用して、分子量 M とその GPC (Gel Permeation Chromatography) カウントを測定し、分子量 M と EV (Elution Volume) の相関図校正曲線を作成する。この時の濃度は、0.02wt% とする。

(2) GPC 測定により試料の GPC クロマトグラフをとり前記 (1) によりポリスチレン換算の数平均分子量 \bar{n} 、重量平均分子量 w を算出し w/\bar{n} 値を求める。その際のさんぶる調製条件および GPC 測定条件は以下の通りである。

〔サンプル調製〕

(イ) 試料を 0.1wt% になるように o -ジクロロベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。

(ロ) 試料の入っている三角フラスコに老化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをポリマー溶液に対して0.05wt%添加する。

(ハ) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分間撹拌し、溶解させる。

(ニ) その液をGPCにかける。

〔GPC測定条件〕

次の条件で実施した。

(イ) 装置 Waters社製 (150℃ - ALC/GPC)

(ロ) カラム Dupont社製 (ZORBAXPSM BiModal-1)

(ハ) サンプル量 200 μ l

(ニ) 温度 140℃

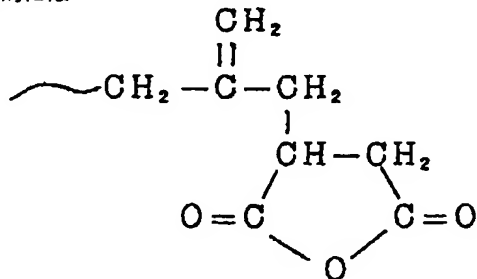
(ホ) 流速 1ml/min

なお、数平均分子量は、分子量既知の標準物質 (単分散ポリスチレンおよびスクアラン) を用いて予め較正されたGPCによって測定した。

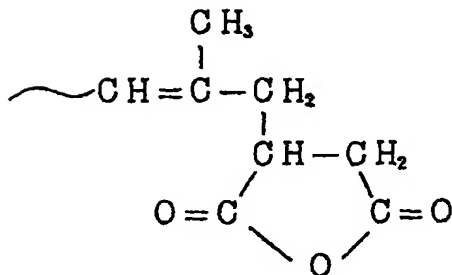
本発明の液状変性エチレン系ランダム共重合体は、前記液状エチレン系ランダム共重合体と前記不飽和カルボン酸誘導体を (1) 無触媒下に熱反応させることにより、また (2) ラジカル開始剤の存在下に反応させることにより製造することができる。これらの方法のうちでは、

(1) の方法を採用するのが好ましい。(1) の方法で得られた液状変性エチレン系ランダム共重合体は、主に共重合体主鎖末端にカルボン酸誘導体が結合した構造をしている。

具体的には



又は



などを例示できる。

反応は溶媒の存在下に実施することもできるし、溶媒の不存在下に実施することもできる。

反応方法としては、たとえば、液状エチレン系ランダム共重合体と該不飽和カルボン酸誘導体を混合し加熱下連

続的に撹拌しながら反応させる方法を例示することができる。上記混合法としては、たとえば液状エチレン系ランダム共重合体に該不飽和カルボン酸誘導体を分割し逐次に添加する方法、逆に、該不飽和カルボン酸誘導体に液状エチレン系ランダム共重合体を分割し逐次に添加する方法、さらに、液状エチレン系ランダム共重合体及び該不飽和カルボン酸誘導体を一割して混合する方法を例示することができる。該反応に供給される不飽和カルボン酸誘導体の割合は、該液状エチレン系ランダム共重合体の100重量部に対して通常は0.2ないし100重量部、好ましくは0.570重量部の範囲である。反応の際の温度は通常120ないし250℃、好ましくは130℃ないし230℃の範囲であり、反応に要する時間は通常、1時間ないし50時間、好ましくは2時間ないし30時間である。反応は常圧、加圧いずれの条件下においても実施することができる。

本発明の液状変性エチレン系ランダム共重合体のゴム状重合体組成物の改質剤としての用途への利用について説明する。

該ゴム状重合体組成物には、エチレン・ α -オレフィン系またはエチレン・ α -オレフィン・ジエン系弾性共重合体 (A)、または (A) と天然ゴム、クロロプレンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム状重合体 (B)、該液状変性エチレン系ランダム共重合体 (C) およびその他の成分 (D) から構成されている。該弾性共重合体 (A) と該ゴム状重合体 (B) を混合する場合、通常は (A) 5~95重量部及び (B) 95~5重量部、好ましくは (A) 10~90重量部および (B) 90~10重量部の範囲であり、該液状変性エチレン系ランダム共重合体 (C) の配合割合は (A) と (B) の合計100重量部に対し1ないし50重量部、好ましくは5ないし30重量部の範囲である。

該ゴム状重合体組成物に配合される弾性共重合体 (A) としてはエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-デセン共重合体などの結晶化度が0ないし10%のエチレン・ α -オレフィン系弾性共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などのジエン成分含量が通常0.5ないし4.5モル%の範囲にあるエチレン・ α -オレフィン系弾性共重合体を例示することができる。

該ゴム状重合体組成物に配合されるその他の成分 (D) として具体的には、架橋剤、架橋促進剤、耐熱安定剤、老化防止剤などの安定剤、充填剤などを挙げることで

きる。これらの成分の配合割合は任意である。

該ゴム状重合体組成物に配合される架橋剤として具体的には、過酸化合物、硫黄、一塩化イオウ、二塩化イオウ、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどのイオウ化合物、酸化マグネシウム、亜鉛華、鉛丹などの金属化合物を挙げることができる。硫黄は通常前記(A)成分または(A)成分と(B)成分からなるゴム成分の合計100重量部に対して0.1ないし10重量部、好ましくは0.5ないし5重量部の割合で使用される。また、必要に応じて架橋促進剤を使用できる。架橋促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ベンゾチアジリジスルフィドなどのチアゾール系；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、オルソトリルバイグアニイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン系；アセトアルデヒド-アニリン反応物；ブチルアルデヒド-アニリン縮合物；ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒド-アンモニアなどのアルデヒドアミン、またはアルデヒド-アンモニア系；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系；チオカルバニリド、ジエチルチオユリアジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリアなどのチオユリア系；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系；ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのザンテート系などを挙げることができる。

これら架橋促進剤は前記(A)成分または(A)成分と(B)成分からなるゴム成分の合計100重量部に対して通常0.1ないし20重量部、好ましくは0.2ないし10重量部の割合で使用される。

ペルオキシド架橋に使用されるペルオキシドとして、ジクミルペルオキシド、1,1'-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリチルシクロヘキサン、ジ(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-

ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンなどが例示される。

またその際の架橋促進剤として、硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドのような硫黄化合物、エチレンジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、メタフェニレンビスマレイミド、トルイレンビスマレイミドのような多官能性モノマー、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノキシムなどのオキシム化合物などを単独でもしくは混合して用いることができる。

該ゴム状重合体組成物にはその他必要に応じ活性剤、分散剤、充填剤、可塑剤、粘着付着剤、着色剤、発砲剤、発砲助剤、滑剤、老化防止剤、その他添加剤を併用することができる。

充填剤としては、カーボンブラック、ホワイトカーボン(ケイ酸化合物)、炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの無機充填剤；ハイスチレン樹脂、クマロンインデン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、石油樹脂などの有機充填剤を挙げることができる。このうち特に無機充填剤が好ましく使用される。

軟化剤としては、プロセス油、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；密ロウ；カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂などの合成高分子物質を挙げることができる。

可塑剤としては、フタル酸エステル系、アジピン酸エステル系、セバシン酸エステル系、リン酸系など、粘着付着剤としては、クマロンインデン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、キシレン・ホルマリン樹脂など、着色剤としては、無機および有機顔料など、発砲剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、カルシウムアミド、パラトルエンスルホンヒドラジドなど、発砲助剤としては、サリチル酸、フタル酸、尿素などを使用することができる。

また、配合物の製造はオープンロールミル、パンバリーミキサー、ニーダーなどを用いる公知の方法を採用することができる。

架橋方法は通常100℃～270℃、好ましくは120℃～250℃の温度で、架橋時間通常1分～120分、好ましくは1.5～60分の条件で行うことができる。とくにペルオキシドの半減期の4倍程度とするのが好ましい。

【発明の効果】

本発明の液状変性エチレン系ランダム共重合体は樹脂またはゴム状重合体の改質剤、改質助剤、潤滑油添加剤、樹脂またはゴム状重合体の水性分散液の分散助剤として優れた性能を発揮する。とくに、エチレン・ α -オレフィン・ジエン系弾性共重合体（A）または（A）とゴム状重合体（B）からなるゴム状重合体組成物に改質助剤として配合することにより、耐候性、耐熱老化性、粘着性に優れかつ力学的物性が改善されるという特徴を有している。

〔実施例〕

まず、実施例で原料として使用するエチレン系ランダム共重合体の製造を、製造例1～5によって具体的に説明する。

製造例1

2lの連続重合反応器を用いて精製トルエンを1/hr、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で5ミリグラム原子/hr、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノハイドライドモノクロリドをトリメチルアルミニウムで処理したもの（Al/Zrのモル比10、0.04モル・Zr/1・トルエン）をジルコニウム原子換算で 8×10^{-2} ミリグラム原子/hrの割合で連続的に供給し、重合器内において同時にエチレン40l/hr、プロピレン240l/hrの割合で連続的に供給し、重合温度40℃、常任滞留時間1hrとなる条件下に重合を行った。生成したポリマー溶液を重合器より連続的に抜き出し、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。そのポリマー溶液に多量の水を加え水洗する操作を4回繰り返した。その後、ポリマー溶液よりトルエンを除去することにより液状のエチレン-プロピレン共重合体を得た。

製造例1で得られた液状のエチレン-プロピレン共重合体は、実施例1において原料の共重合体として用いた。製造例2～5のポリマーは下表の条件下で製造例1と同様の操作を行うことにより得られた。

製造例	2	3	4	5
モノマー1 種類	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン
量(l/hr)	50	200	55	50
モノマー2 種類	プロピレン	ヘキセン-1	プロピレン	プロピレン
量(l/hr)	240	1	240	270
モノマー3 種類	1,7-オクタジエン	—	—	—
量(l/hr)	0.02	—	—	—
重合温度 (℃)	40	60	50	40
Zr (ミリグラム原子/hr)	0.08	0.15	0.005	0.04
Al (ミリグラム原子/hr)	10	10	5	5
滞留時間(h)	1	0.5	1	1
溶媒(l/hr)	1	2	1	1

上に記載した製造例2,3,4および5で得られた液状の共重合体は、それぞれ実施例3,4,5および6において原料の共重合体として用いた。

製造例6

製造例1において、エチレン、プロピレンの供給量をそれぞれ45l/hr、240l/hrとすることによりポリマーを得た。

このポリマー100gをシクロヘキサン1で希釈し、ニッケル触媒4g（日輝化学製N-103）を添加し、水素圧25kg/cm²・G、150℃で3時間水添反応を行うことによりポリマーを得た。

このポリマーは、比較例1において原料の共重合体として用いた。

次に、本発明の液状変性エチレン系ランダム共重合体を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

窒素吸込管、冷却管および温度計を装着した内容積500mlの攪拌機付きガラス製反応器を充分窒素で置換した後、エチレン含量43モル%、プロピレン含量57モル%、数平均分子量750、w/n 1.70、 $[\eta]$ 0.05dl/g、B値1.28ヨウ素価33の液状のエチレン・プロピレン共重合体200gと無水マレイン酸65gを装入し、攪拌下に200℃まで昇温した。引き続き200℃で8時間反応を行った後、室温まで冷却し反応混合物を多量のヘキサン中に投入し、未反応の無水マレイン酸を除去した。更にヘキサンを除去し、100℃で10mmHgの減圧下で乾燥することにより淡黄透明な粘性のある液体が得られた。該生成物の $[\eta]$ は、0.05dl/g、w/nは1.95および無水マレイン酸成分の含有量は1.1wt%であつた。尚、反応に用いた液状エチレン・プロピレン共重合体の¹³C-NMRスペクトルには α β 、 β γ に基づくシグナルは観測されなかつた。

実施例2

実施例1において反応温度を180℃とした以外は実施例1と全く同様に反応を行い淡黄色透明な粘性のある液体が得られた。該生成物の $[\eta]$ は0.05dl/g、w/nは1.83、および無水マレイン酸成分の含有量は、6wt%であつた。尚、反応に用いた液状エチレン・プロピレン共重合体の¹³C-NMRスペクトルには、 α β 、 β γ に基づくシグナルは観測されなかつた。

比較例1

実施例2においてエチレン含量49モル%、プロピレン含量51モル%、数平均分子量830、w/n 1.44、 $[\eta]$ 0.05dl/g、B値1.20、ヨウ素価0の液状のエチレン・プロピレン共重合体を用いた以外は、実施例2と全く同様に行つたが生成物には、無水マレイン酸成分が検出されなかつた。尚、反応に用いた液状エチレン・プロピレン共重合体の¹³C-NMRには α β 、 β γ に基づくシグナルが観測された。

比較例2

実施例 1 で用いた反応器に滴下ロート 2 個を更に装着し、比較例 1 で用いた液状エチレン・プロピレン共重合体 200g を入れ 160℃ に昇温した。引き続き、2 個の滴下ロートに各々予め装入しておいた無水マレイン酸 16g (60℃ に保温)、およびジターシャリーブチルパーオキサイド 3g を 1.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、160℃ で 4 時間反応を行つた後、180℃ に昇温し、その温度で 0.5mmHg の減圧下に未反応の無水マレイン酸およびジターシャリーブチルパーオキサイドの分解物を除去することにより $[\eta]$ が 0.05dl/g、w/n が 1.63、無水マレイン酸成分の含有量 6wt% の活性ある液体が得られた。該生成物は黄色に着色した透明な液体であつた。

実施例 3

実施例 2 においてエチレン含量 54 モル%、プロピレン含量 42 モル%、1,7-オクタジエン含量 4 モル%、数平均分子量 820、w/n 1.89、 $[\eta]$ 0.05dl/g、B 値 1.26、ヨウ素価 55 の液状のエチレン・プロピレン-1,7-オクタジエン共重合体を用いた以外は実施例 2 と全く同様に行い淡黄色透明な粘性のある液体が得られた。該生成物の $[\eta]$ は 0.05dl/g、w/n は 2.05 および無水マレイン酸成分の含有量は 10wt% であつた。尚、反応に用いた液状エチレン・プロピレン-1,7-オクタジエン共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくシグナルは観測されなかつた。

実施例 4

実施例 1 においてエチレン含量 62 モル%、ヘキセン-1 含量 38 モル%、数平均分子量 970、w/n 1.69、 $[\eta]$ 0.06dl/g、B 値 1.30 ヨウ素価 26 の液状のエチレン・ヘキセン-1 共重合体を用いた以外は実施例 1 と全く同様に行い淡黄色透明な粘性のある液体が得られた。該生成物の $[\eta]$ は 0.06dl/g、w/n は 1.81 および無水マレイン酸成分の含有量は 8wt% であつた。尚、反応に用いた液状エチレン・ヘキセン-1 共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくシグナルは観測されなかつた。

実施例 5

実施例 1 と同様の反応器にエチレン含量 66 モル%、プロピレン含量 34 モル%、数平均分子量 3570、w/n 1.90、 $[\eta]$ 0.24dl/g、B 値 1.25、ヨウ素化 7 の液状のエチレン・プロピレン共重合体 200g とメタクリル酸 n-ブチル 25g を仕込み、180℃ で 8 時間反応を行つた。次いで 180℃ に保つたまま 10mmHg の減圧下に未反応の n-ブチルメタクリレートを除き、無色透明に近い非常に粘性のある液体を得た。該生成物の $[\eta]$ は 0.25dl/g、w/n は 2.07 およびメタクリル酸 n-ブチル成分の含有率は 3wt% であつた。尚、反応に用いた液状エチレン・プロピレン共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$

に基づくシグナルは観測されなかつた。

実施例 6

実施例 1 においてはエチレン含量 55 モル%、プロピレン含量 45 モル%、数平均分子量 1700w/n 1.80、 $[\eta]$ 0.13dl/g、B 値 1.28、ヨウ素価 15 の液状のエチレン・プロピレン共重合体を用いた以外は、実施例 1 と全く同様に行い、淡黄色透明な粘性のある液体が得られた。該生成物の $[\eta]$ は 0.14dl/g、w/n は 1.96 および無水マレイン酸成分の含有量は 5wt% であつた。尚、反応に用いた液状エチレン・プロピレン共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルには、 $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくシグナルは観測されなかつた。

応用例 1

実施例 1 で得られた生成物を NBR と EPDM をブレンドする際の改質剤として用いた。ENB 系 EPDM ($\Delta M^{100^\circ\text{C}}_{1+4}$ ▼ 67、エチレン含量 67 モル%、ヨウ素価 22) 35 重量部、日本ゼオン社製 NBR (ニツポール 1042) 65 重量部、実施例 1 で得られた生成物 10 重量部、亜鉛華 3 号 5 重量部、ステアリン酸 1 重量部、旭カーボン社製カーボンブラック (旭 70) 60 重量部、ジオクチルフタレート 15 重量部、シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド 1.5 重量部、2-メルカプトベンゾチアゾール 0.4 重量部、ジエチレングリコール 2 重量部、硫黄 1.5 重量部の割合で配合し表面温度 60±5℃ の 8 インチオープンロールミルを用い、所要時間 20 分で混練した。得られた組成物のムーニー粘度を JIS K6300 に準じて測定した。更に、該組成物を 160℃ で 20 分間加熱し、150×100×2.5 mm のシートを作成し、JIS K6301 に準じスプリングかたさ (Hs)、引張強さ (Tb)、伸び (Eb) を測定した。結果を表 1 に示した。

応用例 2～5

実施例 2～6 で得られた生成物を用い応用例 1 と同様にして組成物を合成し、ムーニー粘度、Hs、Tb および Eb を測定した。結果を表 1 に示した。

表 1

		未加硫 ゴム性 状 ML ₁₊₄ ^{125℃}	加硫ゴム性状		
			Hs (JIS-A)	Tb (kg/cm ²)	Eb (%)
応用例 1	実施例 1	46	67	170	340
2	2	43	65	164	330
3	3	44	66	165	350
4	4	42	66	166	330
5	6	47	65	168	340